

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/07161 10/516687
10 Read for PCT 06 DEC 2004
05.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月 7日

出願番号
Application Number: 特願 2002-166803
[ST. 10/C]: [JP 2002-166803]

RECD 25 JUL 2003
WIPO PCT

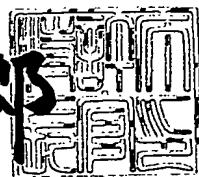
出願人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2003-3054659

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 Y2002-P091
【提出日】 平成14年 6月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/40
G02F 1/09

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市大和東2丁目82番4号
【氏名】 吉田 博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原2丁目3番17号第1谷川ハイツ1
2号室

【氏名】 荒木 和也

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市中京区西洞院御池上る押西洞院町606番
地

【氏名】 佐藤 和則

【特許出願人】

【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

出証特2003-3054659

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体とその強磁性特性の調整方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 IV族系半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されていることを特徴とする強磁性IV族系半導体。

【請求項2】 III-V族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されていることを特徴とする強磁性III-V族系窒化物。

【請求項3】 II-VI族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されていることを特徴とする強磁性II-VI族系化合物半導体。

【請求項4】 n型ドーパントおよびp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされていることを特徴とする請求項1、2または3記載の強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体。

【請求項5】 IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に

(1) Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも2種の金属元素

(2) 前記希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも2種の金属元素と、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、および

(3) 前記(1)または(2)と、n型ドーパントおよびp型ドーパントの少なくとも一方、

のいずれかを添加し、前記希土類金属元素の組合せにより強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体の強磁性特性を調整する方法。

【請求項6】 IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に

(1) Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素

(2) 前記希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素と、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、および

(3) 前記(1)または(2)と、n型ドーパントおよびp型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記希土類金属元素、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、またはn型ドーパントもしくはp型ドーパントの濃度の調整により強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体の強磁性特性を調整する方法。

【請求項7】 強磁性特性が強磁性転移温度であることを特徴とする請求項5または6記載の強磁性特性を調整する方法。

【請求項8】 請求項5または6記載の方法において、希土類金属元素を少なくとも2種以上混晶させ、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化する方法。

【請求項9】 請求項5または6記載の方法において、希土類金属元素を少なくとも2種以上混晶させ、該希土類金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、希土類金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、該希土類金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外光から紫外光までの光を透過するIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を混晶させることにより強磁性特性を実現させた単結晶の強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体およびこれらの半導体の強磁性特性の調整方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光を透過しながら強磁性特性を有する単結晶の強磁性薄膜が得られれば、大量の情報伝達に必要な光アイソレータや光による高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子磁気材料を作製することができる。そのため、光を透過しながら強磁性を有する材料が望まれている。

【0003】

一方、ダイヤモンドなどのIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体は、そのバンドギャップ (E_g) が大きく〔ダイヤモンド ($E_g=5.4\text{eV}$)、ZnSe ($E_g=2.7\text{eV}$)、ZnO ($E_g=3.3\text{eV}$)、ZnS ($E_g=3.9\text{eV}$)、GaN ($E_g=3.3\text{eV}$)、AlN ($E_g=6.4\text{eV}$)、BN ($E_g=6.4\text{eV}$)〕、赤色から紫外の波長の光でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、これらの材料で強磁性が得られればコヒーレントなスピニ状態を利用した光量子コンピュータなどスピニエレクトロニクスのための光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

【0004】

しかし、従来は、III-V族系化合物半導体、またはII-VI化合物半導体に希土類金属をドープした強磁性状態の報告例はなく、高い強磁性転移温度（キューリ一点）をもつIII-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体の強磁性状態の実現は報告されていない。また、シリコンテクノロジーとの関連で強磁性を示すシリコンも強磁性の報告例がなく、シリコンにおいて強磁性が実現できればその応用範囲が広がる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を用いて安定した強磁性特性が得られれば、そのエキシトンの結合エネルギーが大きいIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体からなる半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用することができ、しかも、磁気光学効果を利用する磁気光学スピニエレクトロニクスのデバイス応用において非常に用途が大きくなる。

【0006】

さらに、前述のように、光を照射し、磁化状態を変化させることにより、強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度（キュリー温度）を光の照射により変化するような温度（室温よりわずかに高い温度）に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作製する必要がある。

【0007】

本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、光を透過するIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を用いて、強磁性が得られるIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を提供することを目的とする。

【0008】

本発明の他の目的は、強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体を作成するに当り、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体の強磁性特性を調整する方法を提供することにある。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップをもつIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るために鋭意検討を重ねた。

【0010】

その結果、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属は、非平衡結晶成長法により低温でIV族系半導体のSiや、III-V族系化合物半導体のGaやII-VI族系化合物半導体のZnなどの金属イオンの1at%～25at%程度を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られることを見出した。

【0011】

また、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属をIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に混晶させると、電子状態の変化によりホールまたは電子をドープする（電子を増やしたり減らす）ことにより、強磁性が得られることを見出した。

【0012】

さらに、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属をIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に混晶させることにより、4f電子にホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出した。

【0013】

このように、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属をIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に混晶させるだけで安定した強磁性状態にすることができる。

【0014】

そして、本発明者らが、さらに鋭意検討を重ねた結果、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素は、電子スピンs=1/2、1、3/2、2、5/2、3、7/2をもつ高スピン状態となり、その含有濃度を変化したり、これらの元素の2種類以上の組合せや、その割合を変えた混晶にしたり、n型および/またはp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を変化させ得ることを見出した。

【0015】

また、同様にして、反強磁性や常磁性状態より強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差で反強磁性的なスピングラス状態になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ることを見出した。

【0016】

さらに、前述の希土類金属元素の種類により最低透過波長が異なり、これらの元素の2種類以上を選択的に混晶することにより、所望のフィルタ機能をもたらすことを見出した。

【0017】

このように、これらの希土類金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶で、かつ、強磁性のIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体が得られる。

【0018】

すなわち、本発明の強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体は、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されているものである。

【0019】

ここに、IV族系半導体とは、Si、ダイヤモンド、またはGeである。また、III-V族系化合物半導体とは、III族原子であるB、Al、Ga、In、またはTlとV族原子であるN、P、As、Sb、またはBiとの組み合わせからできる化合物であり、具体的には、GaAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、InN、またはBN等である。また、II-VI族系化合物半導体とは、II族原子であるBe、Mg、Zn、Cd、Hg、Ca、Sr、またはBaとVI族原子であるO、S、Se、またはTeとの組み合わせからできる化合物であり、具体的には、ZnSe、ZnS、ZnTe、ZnO、CdS、またはCdSe等である。

【0020】

前述の希土類金属元素は、Zn、Cd、Ga、AlやInなどの金属元素とイオン半径が比較的近く、非平衡結晶成長法により低温で1at%～25at%位まで固溶しても母

体半導体構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、母体半導体構造で強磁性の性質を呈する。.

【0021】

前記、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも2種の金属が前述の半導体に含有されることにより、その金属元素の4f電子の原子準位とp-f混成の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドープするよりも直接的に、これらの強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。

【0022】

n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされても、ドーパントは、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体の母体に入るため、希土類金属元素間の影響のように直接的ではないが、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を構成する原子に近い4f電子に作用して、ホールまたは電子が変動し、その強磁性特性を調整することができる。

【0023】

本発明によるIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体の強磁性特性の調整方法は、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に、

- (1) Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも2種の金属元素、
- (2) 前記希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも2種の金属元素と、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、および
- (3) 前記(1)または(2)と、n型ドーパントおよびp型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記希土類金属元素の組合せにより強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体の強磁性特性を調整することを特徴とする。

【0024】

また、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に

- (1) Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素
- (2) 前記希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素と、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、および
- (3) 前記(1)または(2)と、n型ドーパントおよびp型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記希土類金属元素、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素、またはn型ドーパントもしくはp型ドーパントの濃度の調整により強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体の強磁性特性を調整することを特徴とする。

【0025】

具体的には、前記方法により、強磁性特性の一つである強磁性転移温度を所望の温度に調整することができる。

【0026】

また、前記(2)に列記される希土類金属元素の少なくとも1種以上とアクチニド元素の少なくとも1種以上を混晶させ、強磁性のエネルギーを調整すると共に、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0027】

また、前記(2)に列記される希土類金属元素の少なくとも1種以上とアクチニド元素の少なくとも1種以上を混晶させ、希土類金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0028】

さらに、前記(2)に列記される希土類金属元素の少なくとも1種以上とアクチニド元素の少なくとも1種以上を混晶させ、希土類金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、希土類金属元素とアクチニド元素との混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体とすることができる。

【0029】

さらに、希土類金属磁性半導体の磁気状態を反映した、希土類元素固有のシャープで温度変化しない発光を用いて円偏光した光を発生させることができる。

【0030】

4f電子がゼロのLaを除くランタノイド元素に属する希土類金属イオンの4f電子状態は希土類金属の原子位置に強く局在し、高スピン状態による大きな電子スピンと軌道角運動量による軌道角運動量スピンをもっている。また、4f電子と価電子の5d電子は1eV(8000Kに相当)の強い強磁性スピン相互作用をしている。これらを半導体に固溶することにより強磁性状態が安定化し、半導体中のバンドギャップに形成されるバンド幅の狭い、部分的に電子によって占有された、電子相関エネルギーの大きな不純物バンドを利用して、バンドエネルギーの利得により、強磁性状態を実現することが出来る。

【0031】

図1は、SiにGdを5at%ドープしたときの全状態密度と5dの部分状態密度である。↑スピンと↓スピンの全状態密度から鋭いピークをつくるものは4f電子状態であり、↑スピンと↓スピンで大きな交換分裂が生じ、大きな磁気モーメントを持つ強磁性状態となっていることがわかる。

【0032】

図2は、SiにEuを5at%ドープしたときの全状態密度と5dの部分状態密度である。↑スピンと↓スピンの全状態密度から鋭いピークをつくるものは4f電子状態であり、↑スピンと↓スピンで大きな交換分裂が生じ、大きな磁気モー

メントを持つ強磁性状態となっていることがわかる。

【0033】

図3は、SiにCeを5at%ドープしたときの全状態密度と5dの部分状態密度である。↑スピンと↓スピンの全状態密度から鋭いピークをつくるものは4f電子状態であり、↑スピンと↓スピンで大きな交換分裂が生じ、大きな磁気モーメントを持つ強磁性状態となっていることがわかる。

【0034】

【発明の実施の形態】

次に、図面を参照しながら本発明の強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体およびその強磁性特性の調整方法について説明する。本発明の強磁性IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体は、IV族系半導体、強磁性III-V族系化合物半導体、または強磁性II-VI族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されている。

【0035】

以下、IV族系半導体としてSiを用いた場合について主に説明する。IV族系半導体のSiを用いて強磁性材料を得る場合、Gd、TbまたはDyなどの希土類金属元素は、反強磁性的なスピングラス状態よりも、4f電子が母体半導体Siの3p電子と強くp-f混成することにより、図4における反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差△Eが示されるように、いずれも、これらの希土類金属元素のみを単独で混晶させるだけで強磁性を示す。

【0036】

この混晶割合は、Siに対して5at%の例であるが、混晶割合としては、数at%でも強磁性を示し、また、多くしても結晶性を害することなく、1at%から100at%、好ましくは5at%～25at%であれば、充分な強磁性を得やすい。この希土類金属元素は1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶化（合金化）することができる。

【0037】

図5は、このような希土類金属元素を含有するSiの薄膜を成膜するための装置の一例であるMBE装置の模式図であり、該装置は、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー1内の基板ホルダー4に、例えば、Si、SiCやサファイアなどからなる基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

【0038】

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース源）Siを入れたセル2a、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を混晶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのP、AsやSbなどを入れたセル2c、p型ドーパントのB、AlやGaを入れたセル2d、ラジカルSiを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Siや希土類金属などの固体原料は、これらの金属のSi化合物をセルに入れて原子状にするともできる。

【0039】

なお、固体（単体）を入れるセル2a～2dは、図示されていないが、それぞれに設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられるようになっており、ラジカルセル3aは、RF（高周波）コイル8により活性化させている。このSi、希土類金属元素およびn型ドーパント材料としては、純度99.99999%の固体ソースを原子状にし、使用する。なお、Siや希土類金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

【0040】

そして、Si薄膜6を基板5上に成長させながら、n型ドーパントのP、SbやAsを流量 1.33×10^{-5} Paで、さらに、p型ドーパントである原子状B、AlやGaを 6.65×10^{-5} Paで、また、例えば、Cd、TbまたはDyの原子状希土類金属元素を 1.33×10^{-5} Paで、同時に基板5上に流しながら、350～800°Cで成長することにより、希土類金属元素を混晶させたSi薄膜6を成長させることができる。

【0041】

以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、前述の図4および後述する表1および表2の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、Gd、TbまたはDyをドーピングした例である。

【0042】

このようにして、Gd、TbまたはDyを混晶させたSi薄膜は、図4に示されるように、Gd、TbまたはDyが、反強磁性的スピングラス状態エネルギーと強磁性状態のエネルギーの差△Eが、それぞれ、 $4.08(2.04) \times 13.6\text{meV}$ 、 $5.14(2.57) \times 13.6\text{meV}$ 、 $1.10(0.55) \times 13.6\text{meV}$ と大きく、強磁性を示していることが分かる。

【0043】

この例では、Siに希土類金属元素をドープしたが、GaNのIII-V族系窒化物では、バンドギャップの大きさが大きいのみであり、しかも、GaNと同様の4配位構造であり、バンドギャップが異なるのみであるので、同じように、Gd、TbまたはDyをドープして強磁性の単結晶が得られる。

【0044】

本発明の強磁性Siによれば、希土類金属元素を混晶させているため、Si原子がGd³⁺、Tb³⁺やDy³⁺などの希土類金属元素と置換されて、ダイヤモンド構造を維持する。しかも、Gd、TbまたはDyなどの前述の希土類金属元素は、ホールが増加する電子構造になっており、図4に示されるように、このままの状態でも強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性Siは、後述する表1および表2にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、 $7\mu\text{B}$ (ボア磁子)、 $9\mu\text{B}$ 、および $10\mu\text{B}$ の磁気モーメントを持つGd、TbおよびDy含有のSi系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁性磁石が得られる。

【0045】

次に、希土類金属元素の濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の25at%濃度の希土類金属元素を含有させたもののに濃度が5、10、15、20at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント ($\times 9.247\text{J/T}$) および強磁性転移温度 (度K) を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID (superconducting quantum interference device ; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

【0046】

その結果が表1および表2に示されている。表1および表2から、混晶割合が大きくなる（濃度が高い）ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にはほぼ比例して増加する。この関係を図6に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も希土類金属元素濃度の増加に伴って増大することが分かる。

【0047】

【表1】

希土類金属の種類	希土類金属の濃度(at%)	磁気モーメント(μ _B)	強磁性転移温度(度K)
Gd	5	6.98	455
Tb	5	8.97	468
Dy	5	9.45	512

【0048】

【表2】

希土類金属の種類	希土類金属の濃度(at%)	磁気モーメント(μ _B)	強磁性転移温度(度K)
Gd	25	6.85	690
Tb	25	8.87	860
Dy	25	9.40	880

【0049】

前述のように、希土類金属元素では、Gdは電子スピン $s = 7/2$ 、軌道角運動量 $L = 0$ 、をもつ高スピン状態となり、また、Tbは電子スピン $s = 3$ 、軌道角運動量 $L = 3$ 、また、Dyは電子スピン $s = 5/2$ 、軌道角運動量 $L = 5$ 、をもつ高スピン状態となり、この表1および表2、および図6からも明らかのように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができる事が分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようになることが、実用上好ましい。

【0050】

さらに、本発明者らは、これらの希土類金属元素を2種類以上混晶させること

により、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。例えば、Gd、Tb、またはDyとLuを混晶させ、DyとLuを合せて25at%とし、 $Dy_{0.25-x}Lu_xSi_{0.75}$ のxを種々変化させた。その結果、図7に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x=0.04$ で0度Kとすることことができた。

【0051】

$x=0\sim0.10$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。また、TbとLuを同様に合せて25at%混晶させ、 $Tb_{0.25-x}Lu_xSi_{0.75}$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

【0052】

前述の各例は、希土類金属元素を2種類以上ドープすることにより、その強磁性特性を変化させたが、上記の希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素と、5f電子がゼロのAcを除くアクチニド元素に属するTh、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をドープした場合も、それぞれの濃度を変えることにより磁気モーメントや強磁性転移温度を調整することができる。

さらに、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドープしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

【0053】

この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、Siの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある希土類金属元素の4f電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、4f電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

【0054】

例えば、n型ドーパントをドープすることにより、電子を供給したことになり、Gd、Tb、またはDy、Luを混晶させながらn型ドーパントをドープすることは、

前述のGd、Tb、またはDyにさらにLuを添加するのと同様の効果が得られる。

【0055】

例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態のエネルギー）-（強磁性状態エネルギー）=△Eの変化が顕著であるGdをSiに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度(at%)に対する△Eの関係を図8に示す。

【0056】

このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドープにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。Gd、Tb、またはDyなどの希土類金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

なお、このドーパントによる調整は、前述の2種類の希土類金属を混晶する調整と異なり、磁気モーメントそのものはSiに混晶させた希土類金属の材料により定まる値を維持する。

【0057】

n型ドーパントとしては、P、AsまたはSbを使用することができ、ドーピングの原料としては、これらのSi化合物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドープすれば、前述の混晶割合の1~10at%程度に相当する。また、p型ドーパントとしては、前述のようにB、AlまたはGaを用いることができる。

【0058】

ワイドギャップ半導体であるII-VI族系化合物半導体やIII-V族系化合物半導体に混晶させる希土類金属元素により、その透過する最小の波長が異なり、混晶する希土類金属元素を2種類以上混合することにより、その通す光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができる。すなわち、所望の波長の光を透過させる強磁性のIII-V族系窒化物(GaN)が得られる。前述の各希土類金属元素を5at%GaNに混晶させたときの通す光の最小波長は表3に示す通りになった。すなわち、この例によれば、所望の波

長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

【0059】

【表3】

希土類金属の種類	希土類金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
GaN : Gd	5	420
GaN : Tb	5	380
GaN : Dy	5	370

【0060】

以上のように、本発明によれば、混晶される希土類金属元素自身などにより導入されたホールまたは電子の運動エネルギーによって、全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入するホールまたは電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。また、導入されるホールまたは電子によって希土類金属原子間の磁気的相互作用の大きさおよび符号が変化し、そのホールまたは電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0061】

前述の例では、希土類金属元素を含有する薄膜を成膜する方法として、MBE（分子線エピタキシー）装置を用いたが、MOCVD（有機金属化学気相成長）装置でも同様に成膜することができる。この場合、Ga、Alや希土類金属などの金属材料は、例えば、ジメチルガリウムやジメチルアルミニウムなどの有機金属化合物として、MOCVD装置内に導入する。

【0062】

このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望の濃度で遷移金属元素などをドーピングすることができる。成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、Ga窒化物固体、Al窒化物固体、希土類金属元素金属の固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザアブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

【0063】

さらに、希土類金属元素やその酸化物を原料としてドープする場合、ラジオ波、レーザ、X線、または電子線によって電子励起して原子状にするECRプラズマを用いることもできる。n型ドーパントやp型ドーパントでも同様にECRプラズマを用いることができる。このようなECRプラズマを用いることにより、原子状にして高濃度までドープすることができるというメリットがある。

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば、IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させるだけで、強磁性単結晶が得られるため、すでに実現しているn型およびp型の透明電極として使用されているZnOや透明伝導酸化物 (TCO) 、光ファイバと組み合わせることにより、量子コンピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニクス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Si中のGdの強磁性状態における電子状態密度である。

【図2】

Si中のEuの強磁性状態における電子状態密度である。

【図3】

Si中のCeの強磁性状態における電子状態密度である。

【図4】

Gd、Tb、またはDyなどの希土類金属をSiに混晶させたときの反強磁性的スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。

【図5】

本発明の強磁性シリコン薄膜を形成する装置の一例を示すMBE装置の模式図である。

【図6】

Siに混晶させる希土類金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示す図である。

【図7】

2種類以上の希土類金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。

【図8】

Gdを例としたn型およびp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。

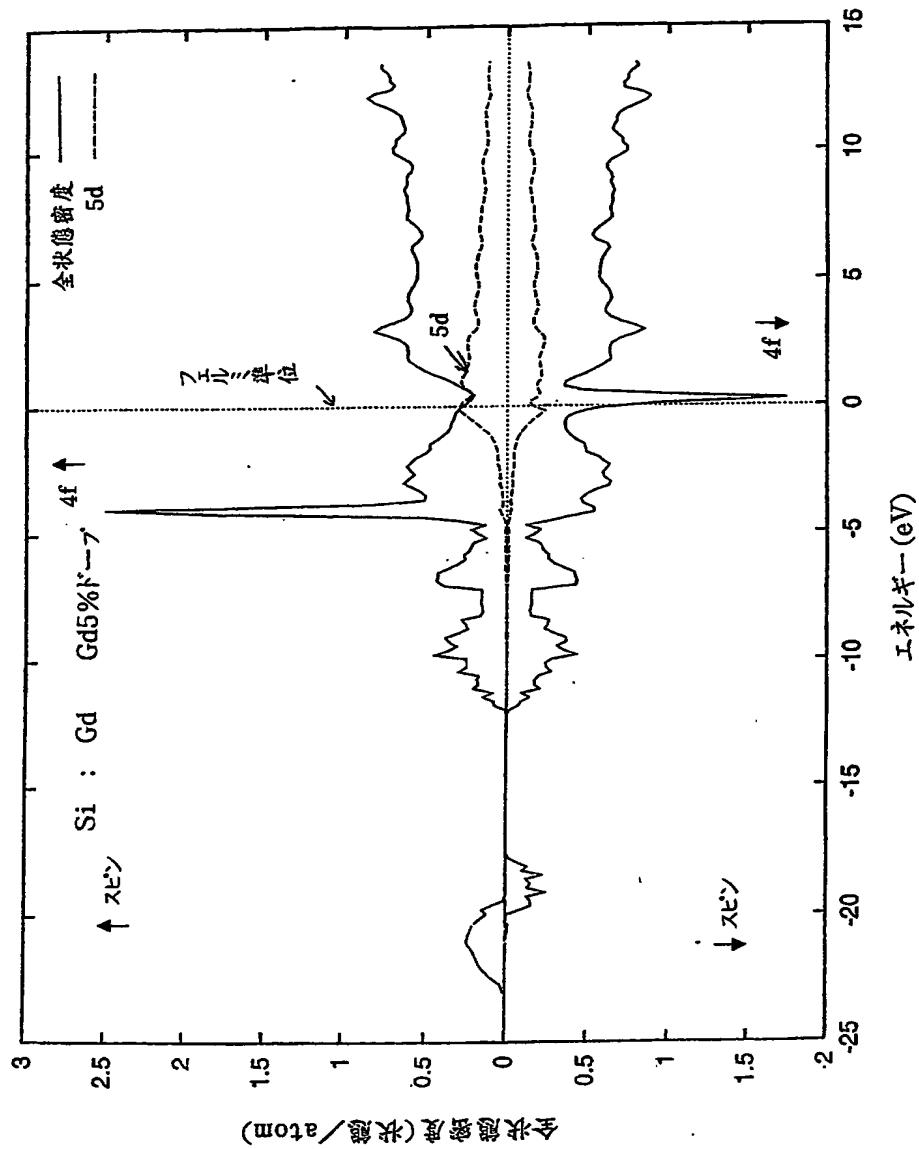
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 a、2 b、2 c、2 d セル
- 3 a R F ラジカルセル
- 4 基板ホルダー
- 5 基板
- 6 希土類金属を含有するシリコン薄膜
- 7 ヒータ
- 8 R F コイル

【書類名】

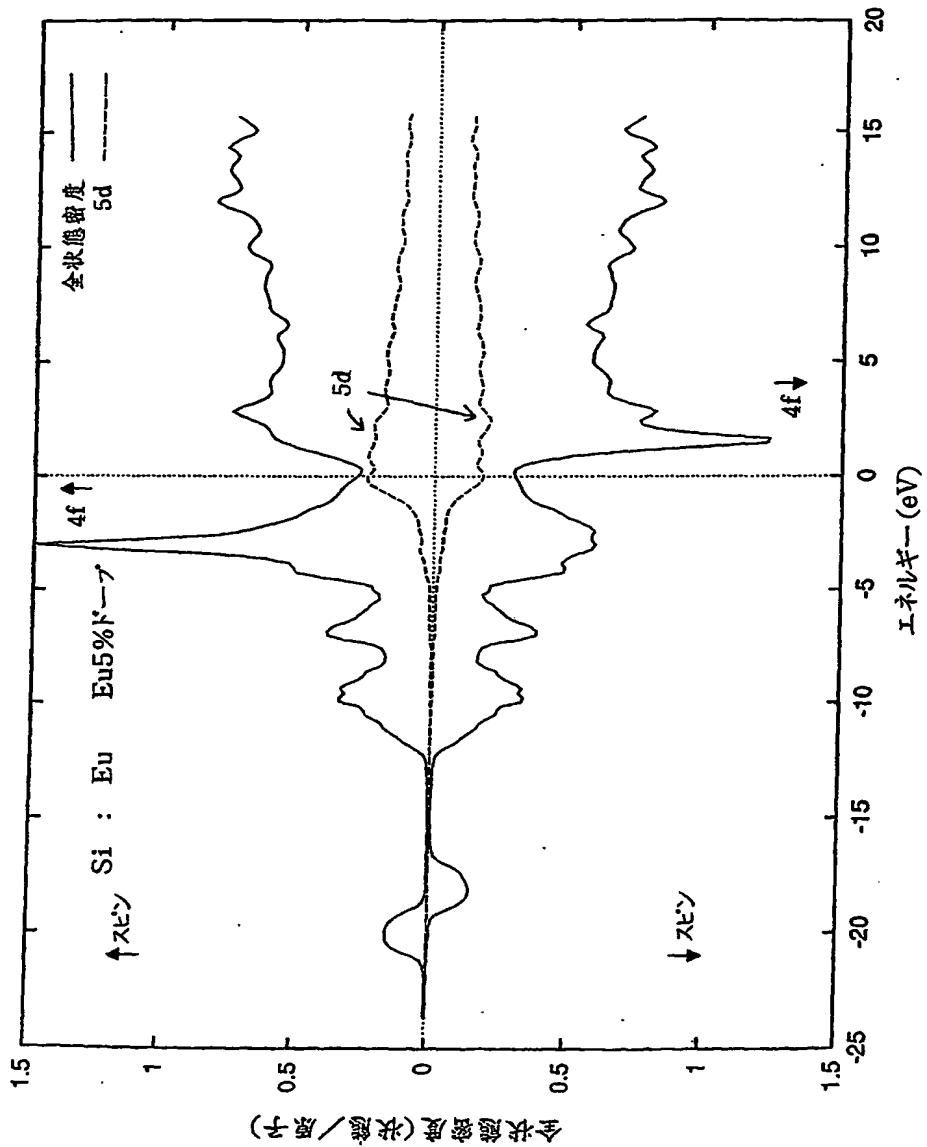
図面

【図1】



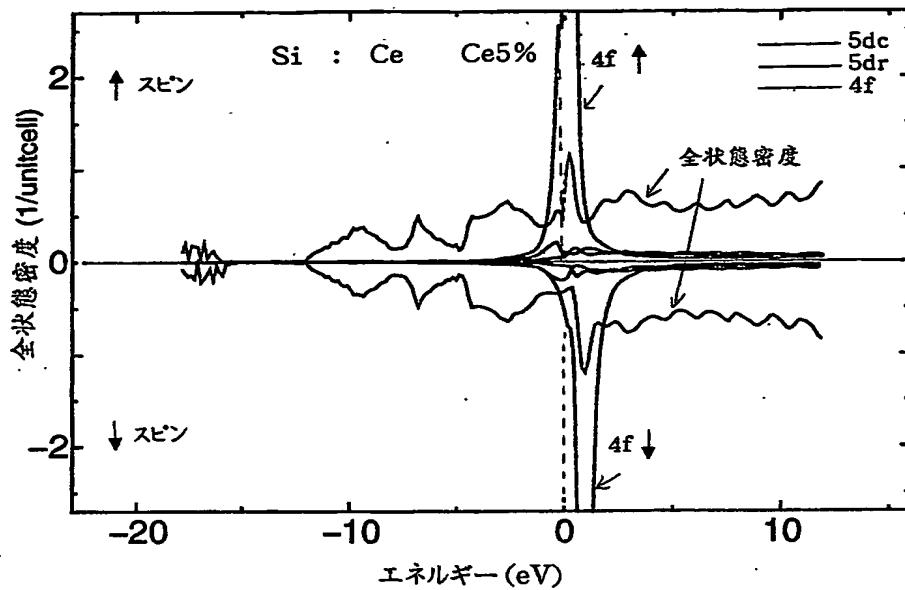
出証特2003-3054659

[図2]



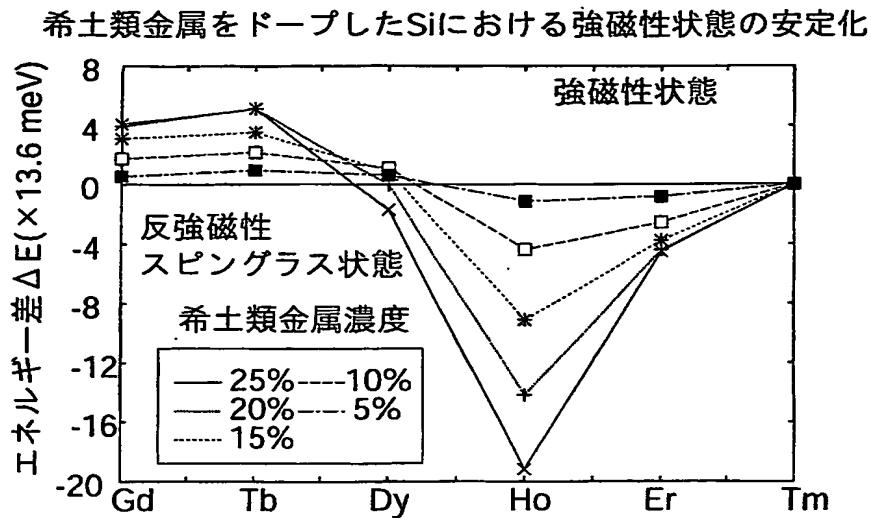
出証特2003-3054659

【図3】

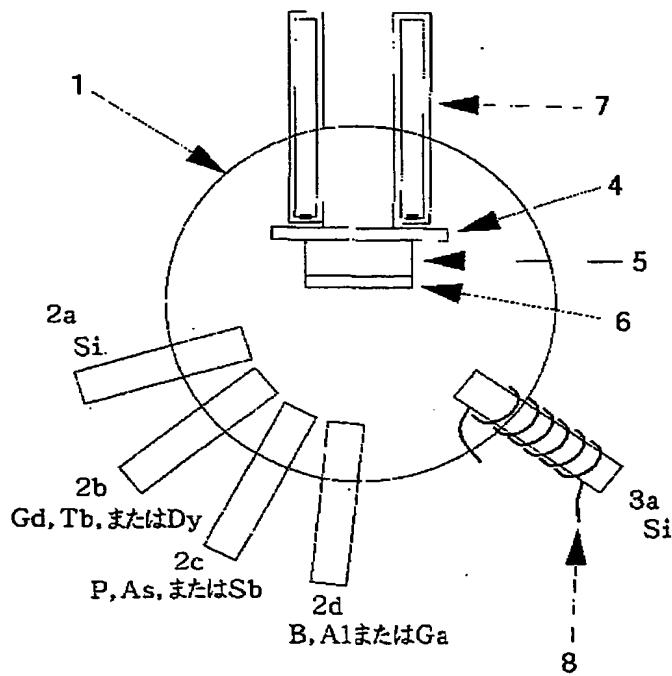


出証特2003-3054659

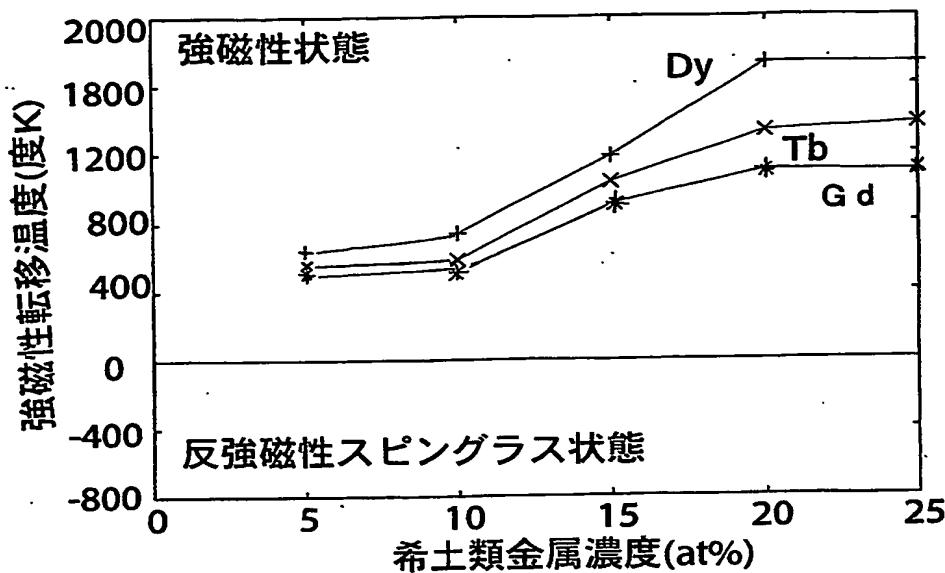
【図4】



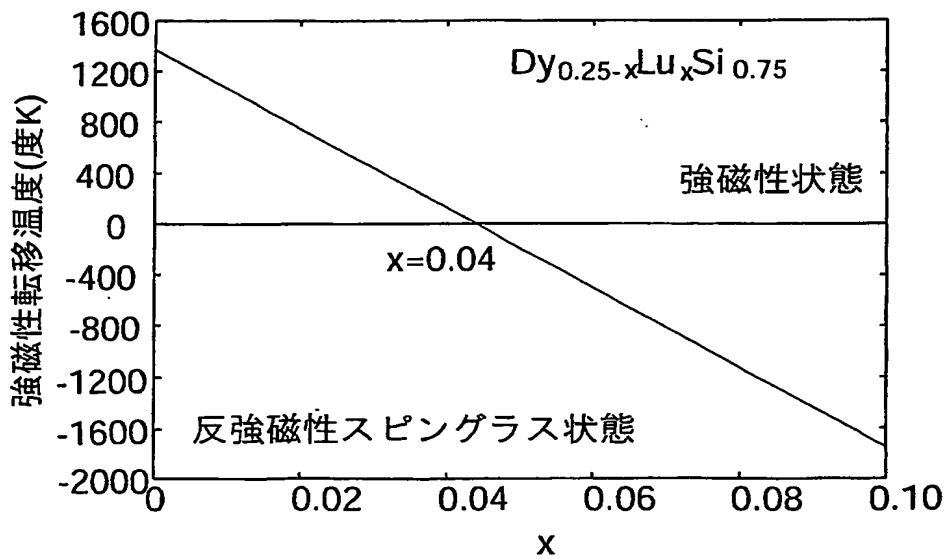
【図5】



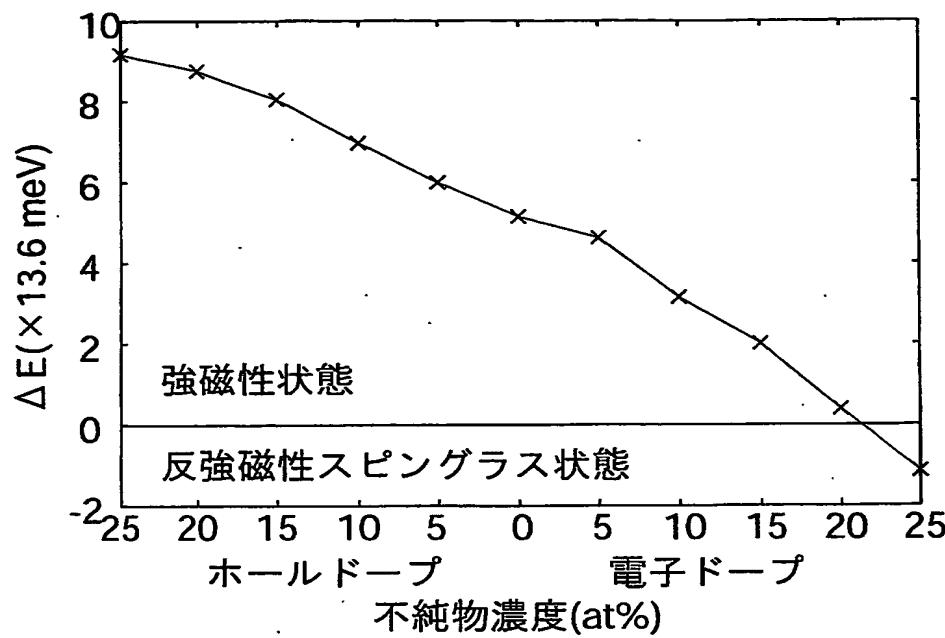
【図6】



【図7】



【図8】



出証特2003-3054659

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光を透過するIV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体を用いて安定した強磁性特性を得る。

【構成】 IV族系半導体、III-V族系化合物半導体、またはII-VI族系化合物半導体に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの希土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属が含有されている。そしてこれらの希土類金属濃度の調整、およびこれらの希土類金属からの二種類以上の金属の組み合わせ、p型およびn型ドーパントの添加などにより強磁性特性を調整する。

【選択図】 図2

出証特2003-3054659

特願 02-166803

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.